

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04021647
PUBLICATION DATE : 24-01-92

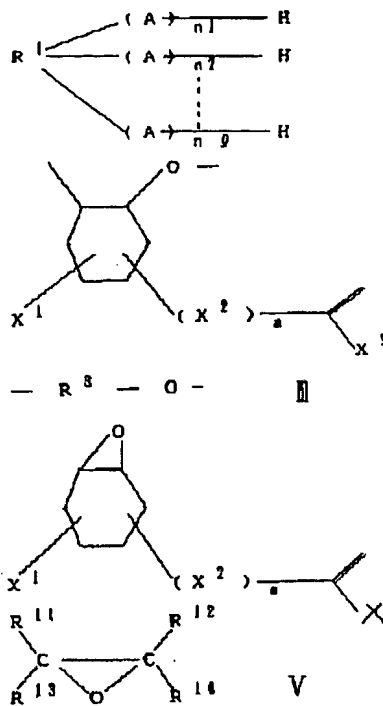
APPLICATION DATE : 16-05-90
APPLICATION NUMBER : 02126305

APPLICANT : DAICEL CHEM IND LTD;

INVENTOR : HARANO YOSHIYUKI;

INT.CL. : C07C 43/188 C08G 59/20 C08G 65/22
C08G 65/26

TITLE : POLYETHER COMPOUND AND EPOXY
RESIN



ABSTRACT : NEW MATERIAL: A polyether compound of formula [R¹ is an organic compound residue having l_x active hydrogens; n^1 - n^l are integers of 0, 1-100, the sum of n^1 - n^l being 1-100; (l) is an integer of 1-100; A is a group of formula II or III (X^1 - X^3 are (h), organic substituents; (m) is an integer of 0 or larger); but at least one skeleton of formula II is contained in one molecule].

USE: An intermediate for preparing epoxy resins having excellent heat resistance, weather resistance and transparency and having improved water absorbability.

PREPARATION: A compound of formula IV is addition-polymerized to a compound of formula V (R^{11} - R^{14} are H, organic compound residues) to provide the compound of formula I. The further epoxidation of the double bonds in the compound of formula I with an epoxidizing agent gives a new epoxy resin.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-21647

⑬ Int. Cl.⁸

C 07 C 43/188
C 08 G 59/20
65/22
65/26

識別記号

NHP
NQM
NQN

庁内整理番号

7188-4H
8416-4J
9167-4J
9167-4J

⑭ 公開 平成4年(1992)1月24日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全21頁)

⑮ 発明の名称 ポリエーテル化合物およびエポキシ樹脂

⑯ 特 願 平2-126305

⑰ 出 願 平2(1990)5月16日

⑱ 発 明 者 酒 井 勝 寿 広島県大竹市玖波6丁目8-5

⑲ 発 明 者 原 野 芳 行 広島県大竹市玖波4丁目13-5

⑳ 出 願 人 ダイセル化学工業株式 大阪府堺市鉄砲町1番地
会社

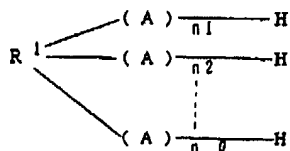
明 細 書

1. 発明の名称

ポリエーテル化合物
および
エポキシ樹脂

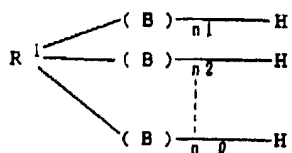
2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式(Ⅰ)



で表わされるポリエーテル化合物；

(2) 下記一般式(Ⅱ)

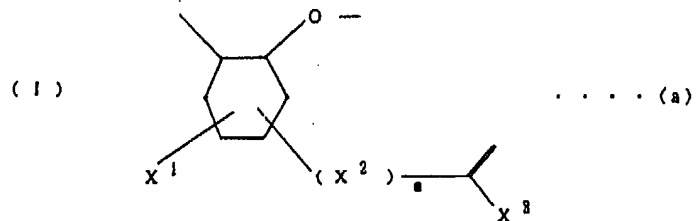


で表わされるエポキシ樹脂；

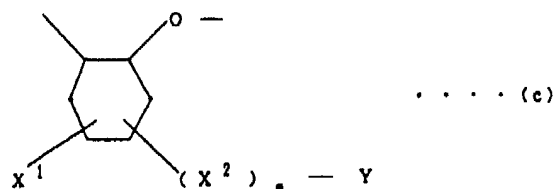
く但し、一般式(Ⅰ)および(Ⅱ)において、R

¹ は l ケの活性水素を有する有機化合物残基、 n_1 、 n_2 、…、 n_l は0または1～100の整数で、その和が1～100である、 l は1～100の整数を表わす、

一般式(Ⅰ)においてAは下記(a)または(b)の骨格を表わし、(a)の骨格が1分子中に少なくとも1ケ含まれることが必須である、

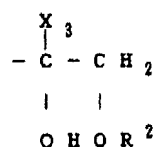


一般式(Ⅱ)においてBは下記(c)または上記(b)の骨格を表わす。(以下余白)

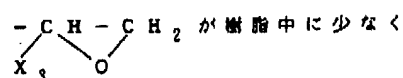


骨格(a)、(b) および (c)において、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 R_3 は水素または有機置換基を表わし、 m は0以上の整数である。

また、 Y は $-\text{CH}(\text{X}_3)-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{X}_3)=\text{CH}_2-$ 、



但し、 R^2 は水素、アルキル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基のうちのいずれか一つである。



とも1個以上含まれることが必須である。

ノールやノボラック樹脂とエピクロルヒドリンと反応させたエポキシ樹脂が使用されているが、樹脂中に塩素が数100ppm含まれ、それが電気部品の電気特性を悪くするなどの問題が起きている。塩素を含まず電気特性、耐熱性に優れたエポキシ樹脂としては脂環式エポキシ樹脂がある。

これらは5員環、6員環のシクロアルケニル骨格を有する化合物のエポキシ化反応によって製造されている。

これらの樹脂のエポキシ基は、いわゆる、内部エポキシ基であり、通常、酸無水物による加熱硬化が行なわれているが、反応性が低いためポリアミンによる常温硬化はできない。

そのため脂環式エポキシ樹脂の使用範囲を著しく狭いものになっている。

脂環式エポキシ樹脂としては下記の(III)、(IV)の構造を有するものが工業的に製造され、使用されている。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は新規なポリエーテル化合物および脂環式エポキシ樹脂に関する。

さらに詳しくは、本発明は耐水性、耐候性および耐熱性が改善された新規な脂環式エポキシ樹脂に関する。

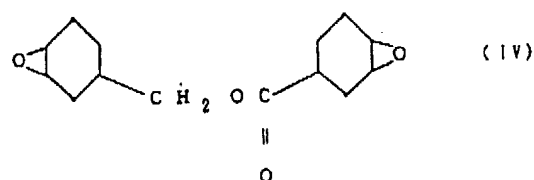
〔従来技術〕

産業界において現在最も広く使用されているエポキシ樹脂はビスフェノールとエピクロルヒドリンとの反応によって製造される、いわゆる、エービス型エポキシ樹脂である。

この樹脂は液体から固体まで幅広い製品が得られ、しかもエポキシ基の反応性は高く、ポリアミンで常温硬化できるという利点を有している。

しかしながら、その硬化物は耐水性に優れ、強靱であるという特徴があるにもかかわらず耐熱性が悪いこと、耐トラッキング性など電気特性が悪いこと、熱変形温度が低いことなどの欠点がある。

とくに最近、超L S Iなどの封止用樹脂にフェ



〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、(III)はその粘度が非常に低いことゆえに耐熱性エポキシ希釈剤に使用されているが、毒性が強く作業者の皮膚が著しくかぶれるという問題がある。

(IV)は不純物が少なく、色相が低く、その硬化物の熱変形温度は高いが、エステル結合にもとずく耐水性の悪さが問題となっている。

さらに、(III)、(IV)はいずれも低粘度のエポキシ樹脂であるためトランスファー成形などの固形エポキシ樹脂の成形システムを適用することができない。

このような背景から特開昭60-166675号公報(=USP 4,565,859)にてオキシシクロヘキサン骨格を有する新規なエポキシ樹脂が提案された。

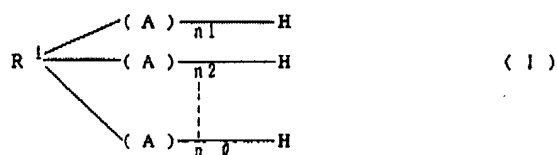
しかし、特開昭60-166675にて開示されたエポキシ樹脂は耐熱性、耐候性および耐熱性にも優れ、かつ、透明性に優れているが、高温下では比較的吸水性の高いことが欠点となっている。

このような状況から本発明者らが検討した結果、耐熱性、耐候性および耐熱性にも優れ、かつ、透明性に優れており、さらに吸水性の点でも改善されたエポキシ樹脂が得られることを見出し本発明に到達した。

〔発明の構成〕

すなわち、本発明は

「下記一般式(I)



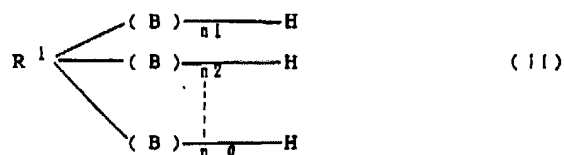
タノール等の脂肪族アルコール、ベンジルアルコールのような芳香族アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3ブタンジオール、1,4ブタンジオール、ペンタンジオール、1,6ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、オキシピバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、シクロヘキサジメタノール、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、水添ビスフェノールSなどの多価アルコール等がある。

フェノール類としては、フェノール、クレゾール、カチコール、ピロガロール、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ビスフェノールA、ビスフェノールF、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビスフェノールS、フェノール樹脂、クレゾールノブラック樹脂などがある。

で表わされるポリエーテル化合物」

および

「下記一般式(II)



で表わされるエポキシ樹脂」

である。

次に本発明について詳述する。

本発明の一般式(I)で表わされるポリエーテル化合物および一般式(II)で表わされる新規エポキシ樹脂において、 R^1 の前駆体である1個以上の活性水素を有する有機化合物としては、アルコール類、フェノール類、カルボン酸類、アミン類、チオール類等があげられる。

アルコール類としては、1価のアルコールでも多価アルコールでもよい。

例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オク

カルボン酸類としてはギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、動植物油の脂肪酸、フマル酸、マレイン酸、アジピン酸、ドデカン2酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ポリアクリル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等がある。

また、乳酸、クエン酸、オキシカプロン酸等、水酸基とカルボン酸を共に有する化合物もあげられる。

アミン類としてはモノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、プロピルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、イソホロンジアミン、トルエンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、エタノールアミン等がある。

チオール類としてはメチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、フェニ

ルメルカプタン等のメルカプト類、メルカプトプロピオン酸あるいはメルカプトプロピオン酸の多価アルコールエステル、例えばエチレングリコールジメルカプトプロピオン酸エステル、トリメチロールプロパントリメルカプトプロピオン酸、ペンタエリスリトールペンタメルカプトプロピオン酸等があげられる。

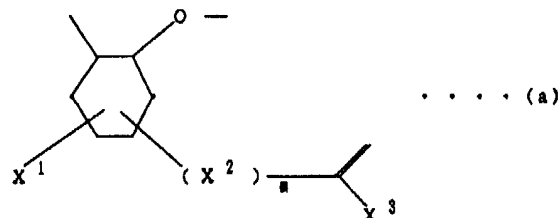
さらにその他、活性水素を有する化合物としてはポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル部分加水分解物、デンプン、セルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ヒドロキシエチルセルロース、アクリルポリオール樹脂、スチレンアリルアルコール共重合樹脂、スチレン-マレイン酸共重合樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、ポリエステルカルボン酸樹脂、ポリカプロラクトンポリオール樹脂、ポリプロピレンポリオール、ポリテトラメチレングリコール等がある。

また、活性水素を有する化合物は、その骨格中に不飽和2重結合を有していても良く、具体例と

しては、アリルアルコール、アクリル酸、メタクリル酸、3-シクロヘキセンメタノール、テトラヒドロフタル酸等がある。

これら活性水素を有する化合物残基であればどのようなものでも用いることが出来、それらは2種以上を混合してもよい。

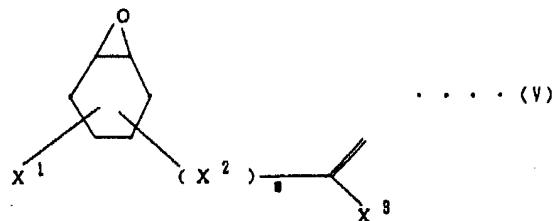
次に、本発明の一般式(1)で表わされるポリエーテル化合物において、Aは下記(a)または(b)の骨格からなり、(a)の骨格が1分子中に少くとも1ヶ含まれることが必須である。



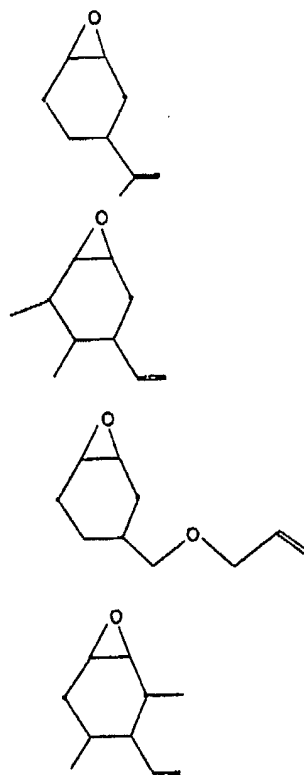
骨格(a)において、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 R_3 は水素または有機置換基を表わし、 m は0以上の整数である。

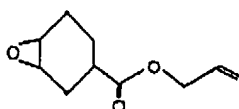
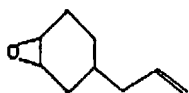
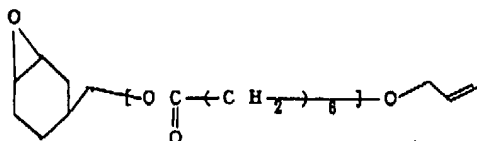
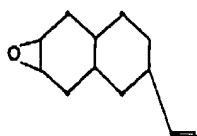
本発明のポリエーテル化合物およびエポキシ樹

脂を製造する際の出発原料であり、上記(a)または(b)の骨格を与える化合物とは下記構造を有する化合物である。

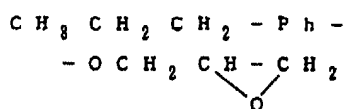
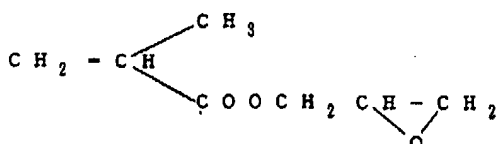
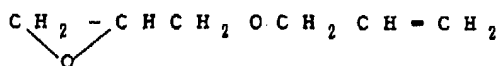
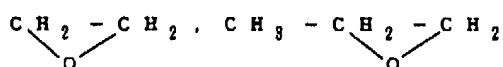


(V)で表わされる具体的な化合物としては以下の各種のものがあ、これらは単独でもまた、2種類以上を混合して使用しても良い。(以下余白)

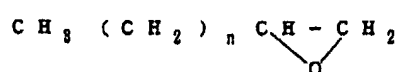
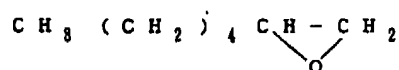
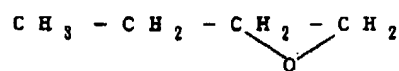
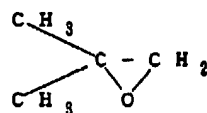
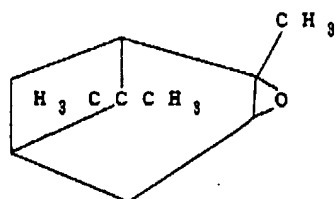




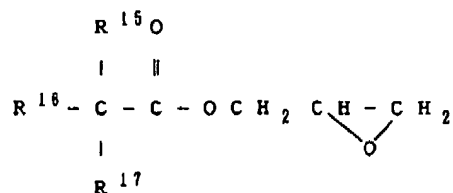
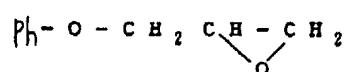
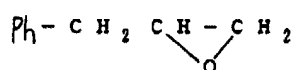
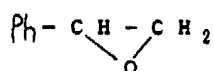
(VI)で表わされる具体的な化合物としては以下の各種のものがあ、これらは単独でもまた、2種類以上を混合して使用しても良い。



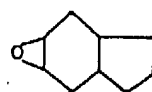
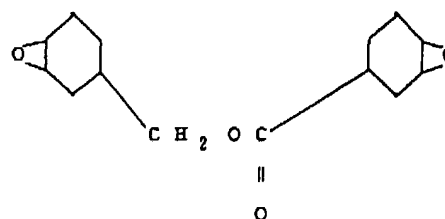
(上記式中 Ph はベンゼン核残基である)



n = 2 ~ 25 で表わされる α-オレフィンエポキシサイド

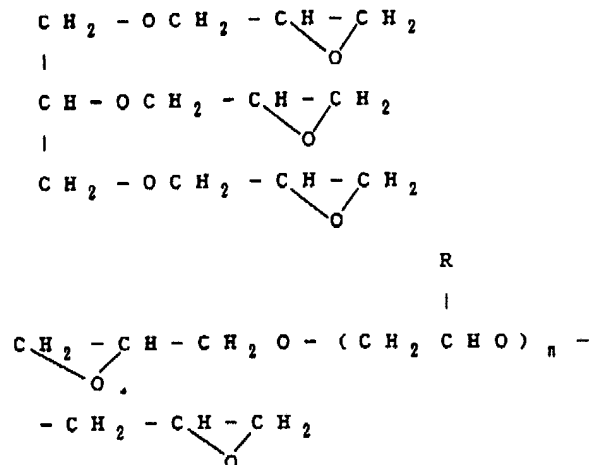


(R¹⁵, R¹⁶, R¹⁷ は C9 ~ C11 の tert-カルボン酸のエステル)



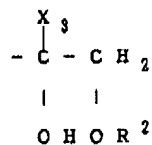
などの脂環型エポキシ樹脂 (以下余白)

(以下余白)



〔但し、Rは水素原子、アルキル基など〕
 などのポリアルコールおよびポリグリコールのグリシジルエーテル、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油などのポリオレフィン型エポキシ樹脂、ジグリシジルヒダントイン、トリグリシジリスシアヌレートなどの複素環式エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルP-アミノフェノールなどのグリシジル

また、Yは $-\text{CH}-\text{CH}_2$ 、 $-\text{C}-\text{CH}_2$ 、
 $\text{X}_3 \quad \quad \text{O} \quad \quad \text{X}_3$



但し、R²は水素、アルキル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基のうちのいずれか一つである。

$-\text{CH}-\text{CH}_2$ が樹脂中に少なく
 $\text{X}_3 \quad \quad \text{O}$

とも1個以上含まれることが必須である。

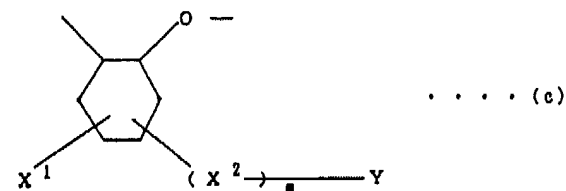
(c)は前述(a)の未反応のもの、エポキシ化されたもの、さらにエポキシ基が開環した構造のものも含む。

即ち、活性水素を有する化合物に前述の(V)、(VI)を付加重合させることにより本発明のポリエーテル化合物(I)、さらにその2重結合をエポキシ化剤を用いてエポキシ化することにより本発明のエポキシ樹脂(II)を得ることができる。

アミン系樹脂、フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステルなどのグリシジルエステル系樹脂、その他、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂などを挙げることができる。

これらもまた、2種以上混合して使用しても差し支えない。

本発明の一般式(II)で表わされるエポキシ樹脂において、Bは下記(c)または(b)の骨格を表わす。



骨格(a)、(b)および(c)において、X₁、X₂、X₃、R₃は水素または有機置換基を表わし、mは0以上の整数である。

まず、付加重合反応によりポリエーテル化合物(I)を製造する部分について述べる。

この反応において、活性水素を有する化合物と(V)を含むエポキシ基を有する化合物との反応比率を換えることにより分子量、すなわち、nの値を種々調整することができる。

また、活性水素を有する化合物1分子当たり(V)を含むエポキシ基を有する化合物を併せて2~100個の割合で反応させることが好ましい。

その和が100以上では融点の高い固体となり、実際上は使用できるものとはならない。

(V)と(VI)は(V)を1~99%、(VI)を99~1%の割合で反応させる。

(V)が1%以上ではビニル基含有率が低くなり過ぎることとシクロヘキサン骨格の特徴が出ない。

(VI)が1%以下の場合には目的とする改質ができない。

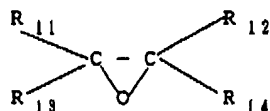
一般式(I)および(II)におけるn₁、n₂...n_gはそれぞれ0または1~100の整数である。その和が1~100であるが、100以上では

融点の高い樹脂となり取り扱いにくく、実際上は使用できるようなものとはならない。

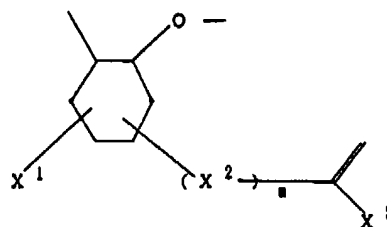
l は 1 ~ 100 までの整数であり、活性水素を有する化合物の官能基数によって決まる。

例えば、活性水素を有する化合物としてトリメチロールプロパンを使用した場合には $l = 3$ となる。

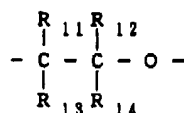
本発明のポリエーテル化合物 (I) において、エポキシ基を少なくとも 1 個有する有する化合物を



[ただし、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} 、 R_{14} は水素または有機化合物残基である]
を用いた場合、(以下余白)

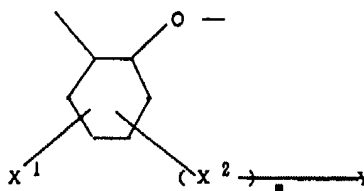


および

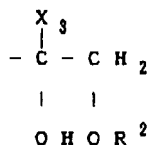


がランダムまたはブロックにエーテル結合したものとなる。

したがって、エポキシ樹脂 (II) における B も必然的に

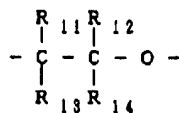


[ただし、 Y は $-CH(X^3)-CH_2-$ 、 $-C(X^3)=CH_2$ 、



R^2 は水素、アルキル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基のうちのいずれか一つである]

および



がランダムまたはブロックにエーテル結合したものとなる。

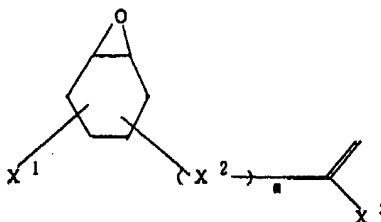
活性水素を有する化合物に (V) および (VI) を付加させる場合、(V) および (VI) を同時に反応させるとランダム重合体を形成する。

また、(V) または (VI) のどちらかを先に反応させ、その反応付加物にもう一方を反応させればブ

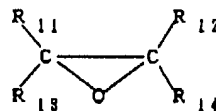
ロック共重合体を形成させることができる。

本発明においてはどちらの反応形式を用いてもよい。

上記のポリエーテル化合物は触媒存在下で



および



を前記活性水素を有する有機化合物を用いて開環重合させることにより得ることができる。

反応時に用いられる触媒としてはメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ピペラジン等のアミン類、ピリジン類、イミダゾール類等の有機塩基、テトラブチルアンモニウムブロマイドなど

の 4 級アンモニウム塩、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の有機酸類、硫酸、塩酸等の無機酸、ナトリウムメチレート等のアルカリ金属類のアルコラート類、 KOH 、 NaOH 等のアルカリ類、 BF_3 、 ZnCl_2 、 AlCl_3 、 SnCl_4 等のルイス酸又はそのコンプレックス類、トリエチルアルミニウム、ジエチル亜鉛等の有機金属化合物をあげることができる。

触媒の量は種類によって異なるが、出発原料に対して 0.01～10%、好ましくは 0.1～5% の範囲で使用することができる。

反応温度は $-20 \sim 200^\circ\text{C}$ で、好ましくは $0 \sim 120^\circ\text{C}$ である。

反応は溶媒を用いて行なうこともできる。

溶媒としては活性水素を有しているものは使用することができない。

すなわち、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族溶媒その他エーテル、脂肪族炭化水素、エステル類等を使

用することができる。

さて、このようにして合成されたビニル基側鎖を有する第一番目の発明であるポリエーテル化合物(1)にエポキシ化剤を作用させて第二番目の発明であるエポキシ樹脂(11)を合成するわけであるが、用い得るエポキシ化剤としては過酸類、およびハイドロパーオキサイド類をあげることができる。

過酸類としては過ギ酸、過酢酸、過安息香酸、トリフルオロ過酢酸などがある。

このうち、過酢酸は工業的に大量に製造されており、安価に入手でき、安定度も高いので好ましいエポキシ化剤である。

ハイドロパーオキサイド類としては過酸化水素、ターシャリブチルハイドロパーオキサイド、クメンパーオキサイド等がある。

エポキシ化の際には必要に応じて触媒を用いることができる。

例えば、過酸の場合、炭酸ソーダ等のアルカリや硫酸などの酸を触媒として用い得る。

また、ハイドロパーオキサイド類の場合、タングステン酸と苛性ソーダの混合物を過酸化水素と、あるいは有機酸を、過酸化水素と、あるいはモリブデンヘキサカルボニルをターシャリブチルハイドロパーオキサイドと併用して触媒効果を得ることができる。

エポキシ化反応は、装置や原料物性に応じて溶媒使用の有無や反応温度を調節して行なう。

用いるエポキシ化剤の反応性によって使用できる反応温度域は定まる。

好ましいエポキシ化剤である過酢酸についていえば $0 \sim 70^\circ\text{C}$ が好ましい。

0°C 以下では反応が遅く、 70°C では過酢酸の分解がおきる。

又、ハイドロパーオキサイドの 1 例であるターシャリブチルハイドロパーオキサイド/モリブデン二酸化物ジアセチルアセトナート系では同じ理由で $20 \sim 150^\circ\text{C}$ が好ましい。

溶媒は原料粘度の低下、エポキシ化剤の希釈による安定化などの目的で使用することができる。

過酢酸の場合であれば芳香族化合物、エーテル、脂肪族炭化水素、エステル類等を使用することができる。

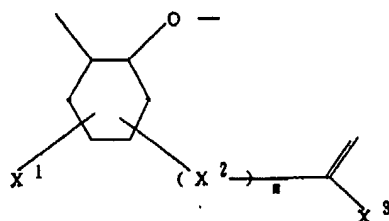
たとえば過酸の場合、炭酸ソーダなどのアルカリや硫酸などの酸を触媒として用い得る。

不飽和結合に対するエポキシ化剤の仕込みモル比は不飽和結合をどれくらい残存させたいかなどの目的に応じて変化させることができる。

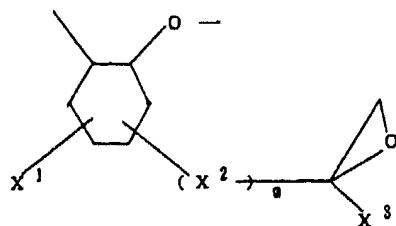
エポキシ基が多い化合物が目的の場合、エポキシ化剤は不飽和基に対して等モルかそれ以上加えるのが好ましい。

ただし、経済性、及び次に述べる副反応の問題から 2 倍モルを超えることは通常不利であり、過酢酸の場合 1～1.5 倍モルが好ましい。

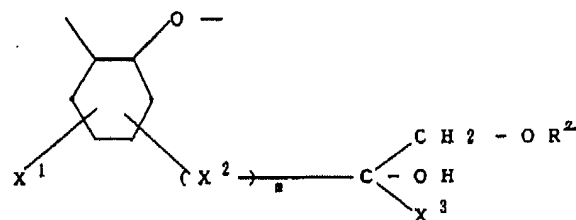
エポキシ化反応の条件によってはビニル基のエポキシ化と同時に少なくとも 1 個のエポキシ基を有する化合物の残基である $-\text{R}_3-\text{O}-$ (b) の他に原料中の置換基



や生成してくる



がエポキシ化剤と反応した結果、

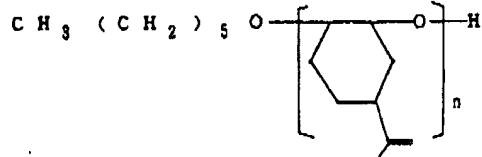


を確認した。

続いて酢酸エチルを添加して100gの純水で洗浄することを3回行った後、酢酸エチル、上述の副生物を蒸溜により取り除き、透明な液体化合物を得た。

NMR分析およびIR分析により下記の構造を有する化合物であることが確認された。

GPCによる数平均分子量は524であった。



次いでこの化合物40gを酢酸エチル40gに溶解させて系内温度を50℃に保持しながら30%過酢酸溶液54gを4時間かけて滴下した。

50℃で4さらに3時間熟成した後、130gの純水で洗浄することを3回行った。

酢酸および酢酸エチルを蒸溜により取り除き、粘稠な液体を得た。

NMR分析およびIR分析により下記の構造を

が混合した状態で生成する。

目的化合物は濃縮等の通常の化学工学的手段によって反応粗液から取り出すことができる。

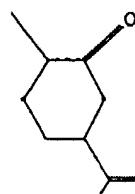
〔発明の効果〕

次に実施例を挙げて本発明のポリエーテル化合物およびエポキシ樹脂について説明する。

合成例-1

ヘキサノール4.5g、 α -リモネンモノエポキシド100gを混合し、反応温度を50℃に保持しながら10%BF₃エーテラート/酢酸エチル溶液130gを滴下した。

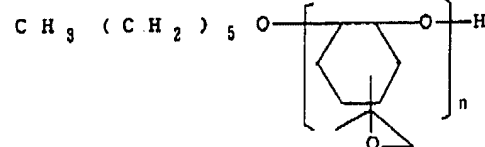
滴下終了後ガスクロマトグラフィー分析により α -リモネンモノエポキシドが完全に消失していることを確認し、一方で下記の化合物



が37%、その副生物が11%生成していること

有するエポキシ化合物が生成していることが確認された。

オキシラン酸素濃度は7.03%であった。



合成例-2

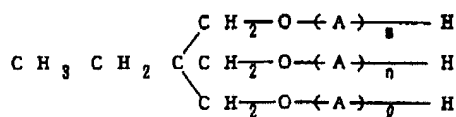
トリメチロールプロパン134g、 α -リモネンモノエポキシド456gを混合し、反応温度を50℃に保持しながら10%BF₃エーテラート/酢酸エチル溶液120gを滴下した。

滴下終了後ガスクロマトグラフィー分析により α -リモネンモノエポキシドが99.7%転化していることを確認した。

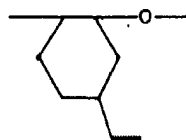
副生物の生成は6%であった。

GPCによる数平均分子量は490であった。

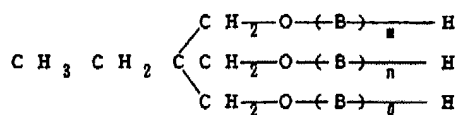
(以下余白)



なお、上記式において、A は以下の構造を表わす。

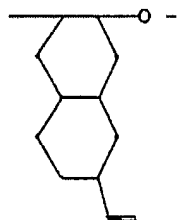


さらに、合成例-1と同様にエポキシ化を行い、下記の構造式を有する化合物を得た。

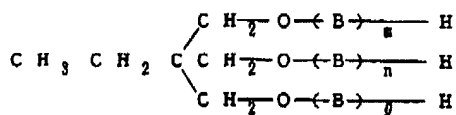


なお、上記式において、B は以下の構造を表わす。(以下余白)

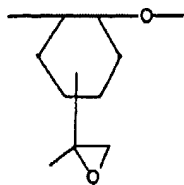
なお、上記式において、A は以下の構造を表わす。



さらに、合成例-1と同様にエポキシ化を行い、下記の構造式を有する化合物を得た。



なお、上記式において、B は以下の構造を表わす。(以下余白)



オキシラン酸素濃度は6.2%であった。

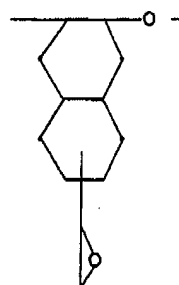
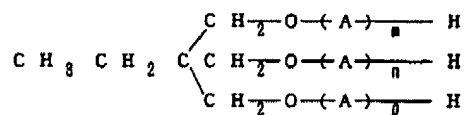
合成例-3

トリメチロールプロパン13.4g、2,3-エポキシ-6-ビニルピシクロ[4.4.0]オクタン267gを混合し、反応温度を50℃に保持しながら10%BF₃エーテラート/酢酸エチル溶液37gを滴下した。

滴下終了後ガスクロマトグラフィー分析によりα-リモネンモノエポキシドが99.7%転化していることを確認した。

副生物の生成は6%であった。

GPCによる数平均分子量は1400であった。

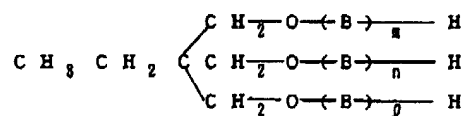


オキシラン酸素濃度は6.30%であった。

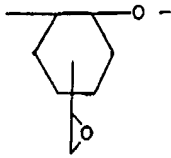
比較合成例

トリメチロールプロパン13.4g、4-ビニルシクロヘキセノキシド186gを混合し、反応温度を50℃に保持しながら10%BF₃エーテラート/酢酸エチル溶液32gを滴下した。

さらに、合成例-1と同様にエポキシ化を行い、下記の構造式を有する化合物を得た。



なお、上記式において、B は以下の構造を表わす。



オキシラン酸素濃度は8.80%であった。

応用例

合成例3、比較合成例で得られたエポキシ樹脂、市販のエピコート828、硬化剤としてメチルヘキサヒドロ無水フタル酸(MHHPA)、促進剤としてベンジルジメチルアミン(BDMA)を表-1のように配合して120℃×2時間、さらに200℃×2時間で硬化させた。

次いで3mm角の試験片を用いてTMAテストを行い、Tg値を求めた。

また、60mm×40mm×3mmのテストピースを用いて75℃、85%RH、196時間後の吸水率を求めた。(以下余白)

表-1

| | 1 | 2 | 3 |
|-------------|------|------|------|
| EP1(部) | 100 | | |
| EP2(部) | | 100 | |
| エピコート828(部) | | | 100 |
| MHHPA(部) | 66 | 92 | 89 |
| BDMA(部) | 0.83 | 0.96 | 0.95 |
| Tg(℃) | 228 | 220 | 156 |
| 吸水率(%) | 1.18 | 2.36 | 1.00 |

EP1: 合成例3で得られたエポキシ樹脂

EP2: 比較合成例で得られたエポキシ樹脂

表-1より本発明のエポキシ樹脂は耐熱性を損なうことなく耐湿性に優れていることが明らかであり、ポリエーテル化合物はその前駆体として有用な化合物である。

特許出願人

ダイセル化学工業株式会社

手続補正書(自発)

日 月 年 日

平成2年7月 日

特許庁長官 樋松 敏 殿

1. 事件の表示

平成2年特許願第126305号

2. 発明の名称

ポリエーテル化合物およびエポキシ樹脂

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

郵便番号 590

住所 大阪府堺市鉄砲町1番地

名称 (290) ダイセル化学工業株式会社

代表者 児島章郎

4. 補正の対象

明細書全文

方式
審査

異議

5. 補正の内容

明細書を添附のように補正する。

1. 発明の名称

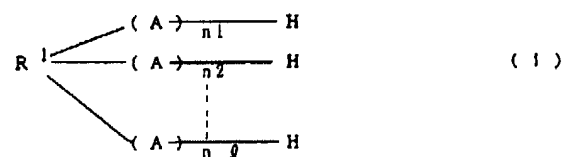
ポリエーテル化合物

および

エポキシ樹脂

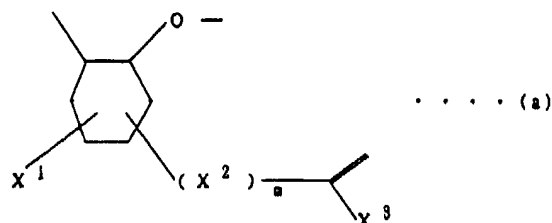
2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式(1)



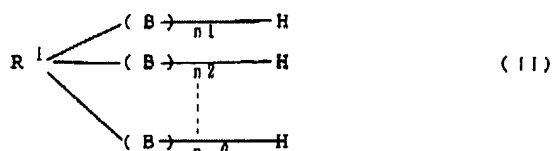
で表わされるポリエーテル化合物、

〈但し、一般式(1)において、 R^1 は g ヶの活性水素を有する有機化合物残基、 n_1 、 n_2 ... n_g は0または1~100の整数で、その和が1~100である、 g は1~100の整数を表わす、Aは下記(a)または(b)の骨格を表わし、(a)の骨格が1分子中に少なくとも1ヶ含まれることが必須である、

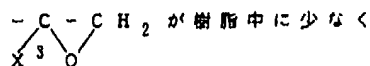


骨格 (a), (b) において、X¹、X²、X³、R³ は水素または有機置換基を表わし、m は 0 以上の整数である。

(2) 下記一般式 (II)



で表わされるエポキシ樹脂、
 (但し、一般式 (II) において、R¹ は g ケの活性水素を有する有機化合物残基、n₁、n₂ . . . n_g は 0 または 1 ~ 100 の整数で、その和が 1 ~ 100 である、g は 1 ~ 100 の整数を表わす、



とも 1 個以上含まれることが必須である。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は新規なポリエーテル化合物および脂環式エポキシ樹脂に関する。

さらに詳しくは、本発明は耐水性、耐候性および耐熱性が改善された新規な脂環式エポキシ樹脂に関する。

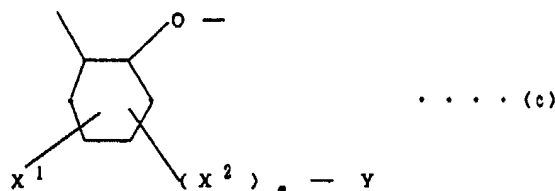
[従来技術]

産業界において現在最も広く使用されているエポキシ樹脂はビスフェノール A とエピクロルヒドリンとの反応によって製造される、いわゆる、エビービス型エポキシ樹脂である。

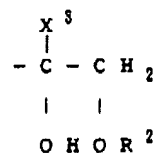
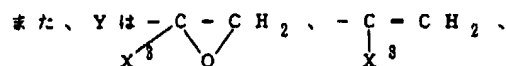
この樹脂は液体から固体まで幅広い製品が得られ、しかもエポキシ基の反応性は高く、ポリアミンで常温硬化できるという利点を有している。

しかしながら、その硬化物は耐水性に優れ、強靱であるという特徴があるにもかかわらず耐候性

一般式 (II) において B は下記 (c) または上記 (b) の骨格を表わす、



骨格 (c) において、X¹、X² は水素または有機置換基を表わし、m は 0 以上の整数である。



但し、R² は水素、アルキル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基のうちのいずれか一つである、

が悪いこと、耐トラッキング性など電気特性が悪いこと、熱変形温度が低いことなどの欠点がある。

とくに最近、超 L S I などの封止用樹脂にフェノールやノボラック樹脂とエピクロルヒドリンと反応させたエポキシ樹脂が使用されているが、樹脂中に塩素が数 100 ppm 含まれ、それが電気部品の電気特性を悪くするなどの問題が起きている。塩素を含まず電気特性、耐熱性に優れたエポキシ樹脂としては脂環式エポキシ樹脂がある。

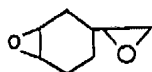
これらは 5 員環、6 員環のシクロアルケニル骨格を有する化合物のエポキシ化反応によって製造されている。

これらの樹脂のエポキシ基は、いわゆる、内部エポキシ基であり、通常、酸無水物による加熱硬化が行なわれているが、反応性が低いためポリアミンによる常温硬化はできない。

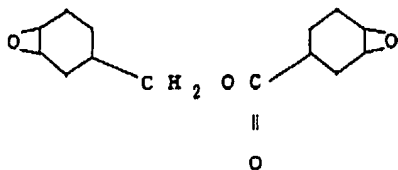
そのため脂環式エポキシ樹脂の使用範囲を著しく狭いものにしていく。

脂環式エポキシ樹脂としては下記の (III)、(IV) の構造を有するものが工業的に製造され、

使用されている。



(III)



(IV)

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、(III)はその粘度が非常に低いことゆえに耐熱性エポキシ希釈剤に使用されているが、毒性が強く作業者の皮膚が著しくかぶれるという問題がある。

(IV)は不純物が少なく、色相が低く、その硬化物の熱変形温度は高いが、エステル結合にもとづく耐水性の悪さが問題となっている。

さらに、(III)、(IV)はいずれも低粘度のエポキシ樹脂であるためトランスファー成形などの固形エポキシ樹脂の成形システムを適用すること

ができない。

このような背景から特開昭 60-166675 号公報 (—USP 4, 565, 859) にてオキシクロヘキサン骨格を有する新規なエポキシ樹脂が提案された。

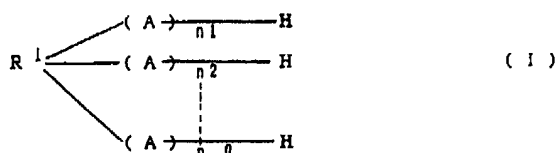
しかし、特開昭 60-166675 にて開示されたエポキシ樹脂は耐熱性、耐候性および耐熱性にも優れ、かつ、透明性に優れているが、高温下では比較的吸水性の高いことが欠点となっている。

このような状況から本発明者らが検討した結果、耐熱性、耐候性および耐熱性にも優れ、かつ、透明性に優れており、さらに吸水性の点でも改善されたエポキシ樹脂が得られることを見出し本発明に到達した。

【発明の構成】

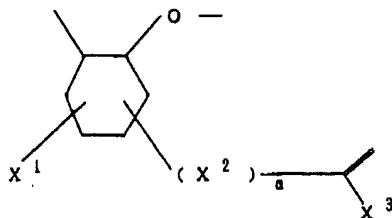
すなわち、本発明は

「下記一般式 (I)

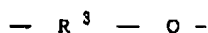


で表わされるポリエーテル化合物、

但し、一般式 (I) において、 R^1 は g ケの活性水素を有する有機化合物残基、 n_1 、 n_2 、 n_3 は 0 または 1 ~ 100 の整数で、その和が 1 ~ 100 である、 g は 1 ~ 100 の整数を表わす、 A は下記 (a) または (b) の骨格を表わし、(a) の骨格が 1 分子中に少なくとも 1 ケ含まれることが必須である、



... (a)

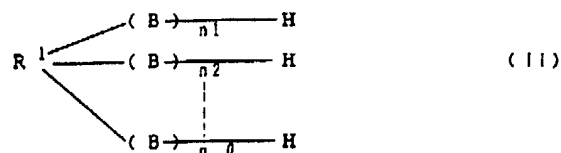


... (b)

骨格 (a)、(b) において、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 R^3 は水素または有機置換基を表わし、 m は 0 以上の整数である。」

および

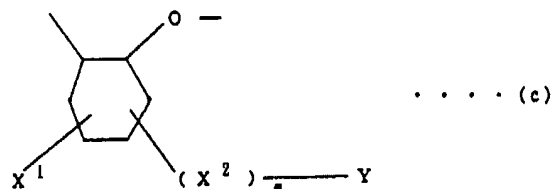
「下記一般式 (II)



で表わされるエポキシ樹脂、

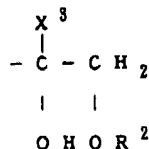
但し、一般式 (II) において、 R^1 は g ケの活性水素を有する有機化合物残基、 n_1 、 n_2 、 n_3 は 0 または 1 ~ 100 の整数で、その和が 1 ~ 100 である、 g は 1 ~ 100 の整数を表わす、

一般式 (II) において B は下記 (c) または上記 (b) の骨格を表わす、(以下余白)

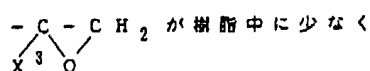


骨格 (c) において、 X^1 、 X^2 、は水素または有機置換基を表わし、 m は 0 以上の整数である、

また、 Y は $\begin{array}{c} \text{X}^3 \\ | \\ -\text{C}-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{O} \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} \text{X}^3 \\ | \\ -\text{C}=\text{CH}_2 \\ | \\ \text{X}^3 \end{array}$ 、



但し、 R^2 は水素、アルキル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基のうちのいずれか一つである、



とも 1 個以上含まれることが必須である」とである。

リン、ジグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、水添ビスフェノール A、水添ビスフェノール F、水添ビスフェノール S などの多価アルコール等がある。

フェノール類としては、フェノール、クレゾール、カテコール、ピロガロール、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ビスフェノール A、ビスフェノール F、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビスフェノール S、フェノール樹脂、クレゾールノボラック樹脂などがある。

カルボン酸類としてはギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、動植物油の脂肪酸、フマル酸、マレイン酸、アジピン酸、ドデカン 2 酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ポリアクリル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等がある。

また、乳酸、クエン酸、オキシカプロン酸等、水酸基とカルボン酸を共に有する化合物もあげられる。

アミン類としてはモノメチルアミン、ジメチル

次に本発明について詳述する。

本発明の一般式 (I) で表わされるポリエーテル化合物および一般式 (II) で表わされる新規エポキシ樹脂において、 R^1 の前駆体である 1 個以上の活性水素を有する有機化合物としては、アルコール類、フェノール類、カルボン酸類、アミン類、チオール類等があげられる。

アルコール類としては、1 価のアルコールでも多価アルコールでもよい。

例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール等の脂肪族アルコール、ベンジルアルコールのような芳香族アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、オキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、シクロヘキサジメタノール、グリセ

アミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、プロピルアミン、モノブチルアミン、ジブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、イソホロンジアミン、トルエンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、キシレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、エタノールアミン等がある。

チオール類としてはメチルメルカプタン、エチルメルカプタン、プロピルメルカプタン、フェニルメルカプタン等のメルカプト類、メルカプトプロピオン酸あるいはメルカプトプロピオン酸の多価アルコールエステル、例えばエチレングリコールジメルカプトプロピオン酸エステル、トリメチロールプロパントリメルカプトプロピオン酸、ペンタエリスリトールペンタメルカプトプロピオン酸等があげられる。

さらにその他、活性水素を有する化合物としてはポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル部分加

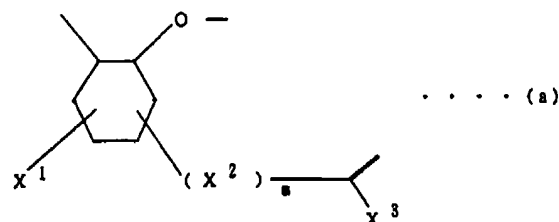
水分解物、デンプン、セルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ヒドロキシエチルセルロース、アクリルポリオール樹脂、スチレンアリルアルコール共重合樹脂、スチレン-マレイン酸共重合樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、ポリエステルカルボン酸樹脂、ポリカプロラクトンポリオール樹脂、ポリプロピレンポリオール、ポリテトラメチレングリコール等がある。

また、活性水素を有する化合物は、その骨格中に不飽和2重結合を有していても良く、具体例としては、アリルアルコール、アクリル酸、メタクリル酸、3-シクロヘキセンメタノール、テトラヒドロフタル酸等がある。

これら活性水素を有する化合物残基であればどのようなものでも用いることが出来、それらは2種以上を混合してもよい。

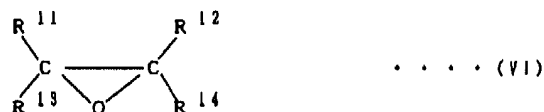
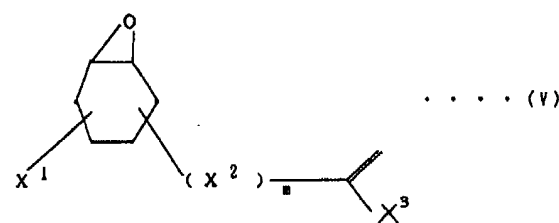
次に、本発明の一般式(1)で表わされるポリエーテル化合物において、Aは下記(a)または(b)の骨格からなり、(a)の骨格が1分子中に少

くとも1ヶ含まれることが必須である。

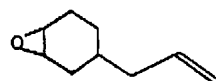
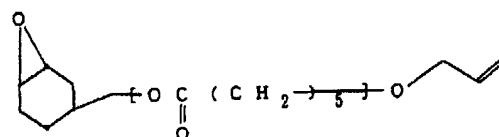
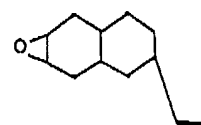
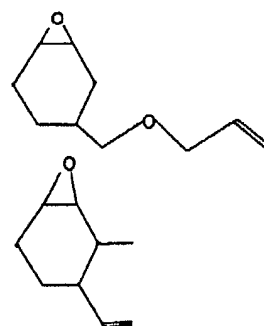
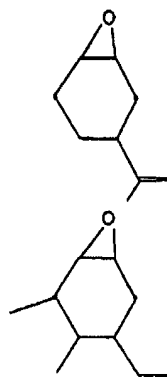


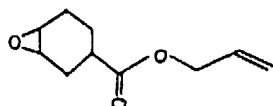
骨格(a)において、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 R^3 は水素または有機置換基を表わし、 m は0以上の整数である。

本発明のポリエーテル化合物およびエポキシ樹脂を製造する際の出発原料であり、上記(a)または(b)の骨格を与える化合物とは下記構造を有する化合物である。

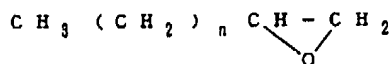
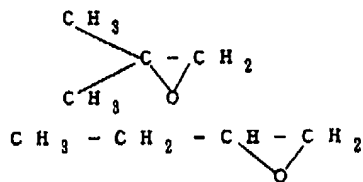
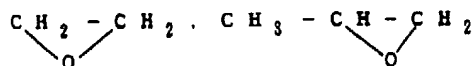


(V)で表わされる具体的な化合物としては以下の各種のものが有り、これらは単独でもまた、2種類以上を混合して使用しても良い。

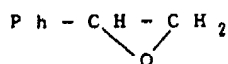




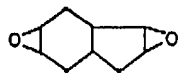
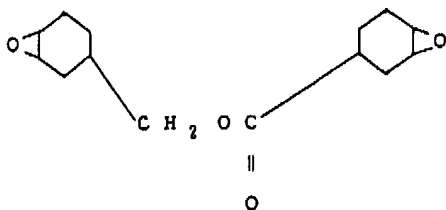
(VI)で表わされる具体的な化合物としては以下の各種のものが、これらは単独でもまた、2種類以上を混合して使用しても良い。



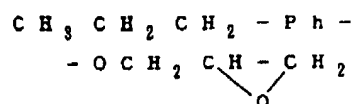
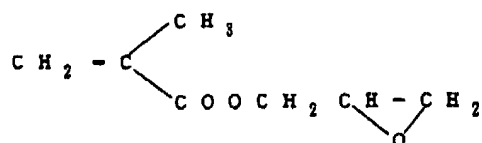
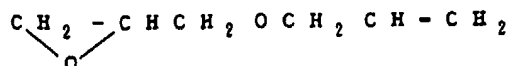
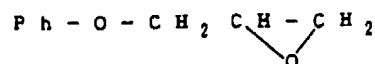
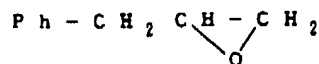
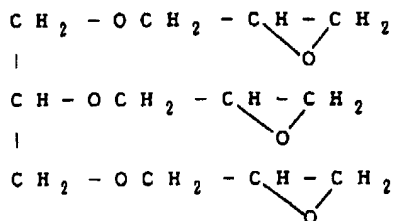
$n = 2 \sim 25$ で表わされる α -オレフィンエポキシサイド



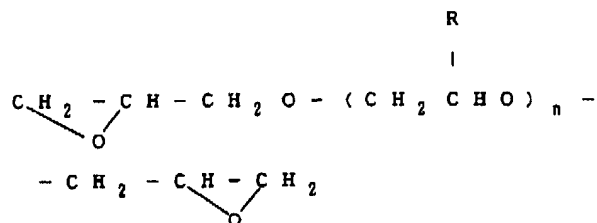
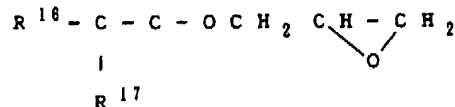
(R^{15} , R^{16} , R^{17} はC9～C11のtertiaryカルボン酸エステルのアルキル基)



などの脂環型エポキシ樹脂



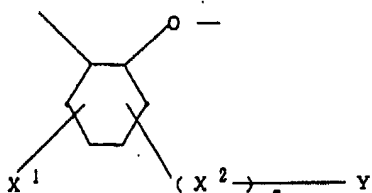
(上記式中Phはベンゼン核残基である)



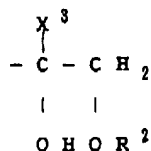
[但し、Rは水素原子、アルキル基など]

などのポリアルコールおよびポリグリコールのグリシジルエーテル、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油などのポリオレフィン型エポキシ樹脂、ジグリシジルヒダントイン、トリグリシジリスシアヌレートなどの複素環式エポキシ樹脂、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、トリグリシジルP-アミノフェノールなどのグリシジルアミン系樹脂、フタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステルなどのグリシジルエステル系樹脂、その他、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂などを挙げることができる。

したがって、エポキシ樹脂(II)におけるBも必然的に



[ただし、Yは $\begin{array}{c} \text{X}^3 \\ | \\ -\text{C}-\text{CH}_2 \\ | \\ \text{O} \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} \text{X}^3 \\ | \\ -\text{C}=\text{CH}_2 \end{array}$ 、



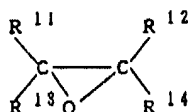
R^2 はアルキル基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基のうちのいずれか一つである]

および



がランダムまたはブロックにエーテル結合したも

および



を前記活性水素を有する有機化合物を用いて開環重合させることにより得ることができる。

反応時に用いられる触媒としてはメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ピペラジン等のアミン類、ビリジン類、イミダゾール類等の有機塩基、テトラブチルアンモニウムブロマイドなどの4級アンモニウム塩、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の有機酸類、硫酸、塩酸等の無機酸、ナトリウムメチラート等のアルカリ金属類のアルコール類、 KOH 、 NaOH 等のアルカリ類、 BF_3 、 ZnCl_2 、 AlCl_3 、 SnCl_4 等のルイス酸又はそのコンプレックス類、トリエチルアルミニウム、ジエチル亜鉛等の有機金属化合物をあげることができる。

触媒の量は種類によって異なるが、出発原料に対して0.01~10%、好ましくは0.1~5

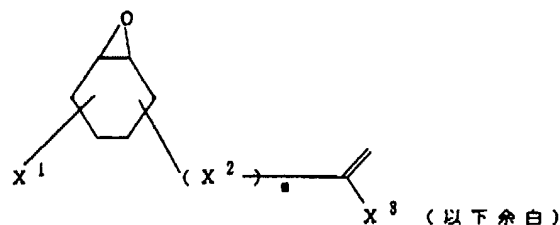
のとなる。

活性水素を有する化合物に(V)および(VI)を付加させる場合、(V)および(VI)を同時に反応させるとランダム重合体を形成する。

また、(V)または(VI)のどちらかを先に反応させ、その反応付加物にもう一方を反応させればブロック重合体を形成させることができる。

本発明においてはどちらの反応形式を用いてもよい。

上記のポリエーテル化合物は触媒存在下で



%の範囲で使用することができる。

反応温度は-20~200℃、好ましくは0℃~120℃である。

反応は溶媒を用いて行なうこともできる。

溶媒としては活性水素を有しているものは使用することができない。

すなわち、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンのようなケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族溶媒その他エーテル、脂肪族炭化水素、エステル類等を使用することができる。

さて、このようにして合成されたビニル基側鎖を有する第一番目の発明であるポリエーテル化合物(I)にエポキシ化剤を作用させて第二番目の発明であるエポキシ樹脂(II)を合成するわけであるが、用い得るエポキシ化剤としては過酸類、およびハイドロパーオキシド類をあげることができる。

過酸類としては過ギ酸、過酢酸、過安息香酸、トリフルオロ過酢酸などがある。

このうち、過酢酸は工業的に大量に製造されており、安価に入手でき、安定度も高いので好ましいエポキシ化剤である。

ハイドロパーオキシド類としては過酸化水素、ターシャリブチルハイドロパーオキシド、クメンパーオキシド等がある。

エポキシ化の際には必要に応じて触媒を用いることができる。

例えば、過酸の場合、炭酸ソーダ等のアルカリや硫酸などの酸を触媒として用い得る。

また、ハイドロパーオキシド類の場合、タングステン酸と苛性ソーダの混合物を過酸化水素と、あるいは有機酸を、過酸化水素と、あるいはモリブデンヘキサカルボニルをターシャリブチルハイドロパーオキシドと併用して触媒効果を得ることができる。

エポキシ化反応は、装置や原料物性に応じて溶媒使用の有無や反応温度を調節して行なう。

用いるエポキシ化剤の反応性によって使用できる反応温度域は定まる。

好ましいエポキシ化剤である過酢酸についていえば0～70℃が好ましい。

0℃以下では反応が速く、70℃では過酢酸の分解がおきる。

又、ハイドロパーオキシドの1例であるターシャリブチルハイドロパーオキシド／モリブデン二酸化物ジアセチルアセトナート系では同じ理由で20℃～150℃が好ましい。

溶媒は原料粘度の低下、エポキシ化剤の希釈による安定化などの目的で使用することができる。

過酢酸の場合であれば芳香族化合物、エーテル、脂肪族炭化水素、エステル類を使用することができる。

たとえば過酸の場合、炭酸ソーダなどのアルカリや硫酸などの酸を触媒として用い得る。

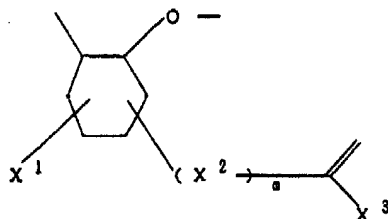
不飽和結合に対するエポキシ化剤の仕込みモル比は不飽和結合をどれくらい残存させたいかなどの目的に応じて変化させることができる。

エポキシ基が多い化合物が目的の場合、エポキシ化剤は不飽和基に対して等モルかそれ以上加え

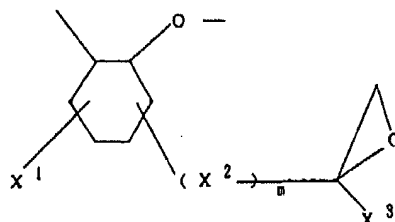
るのが好ましい。

ただし、経済性、及び次に述べる副反応の問題から2倍モルを越えることは通常不利であり、過酢酸の場合1～1.5倍モルが好ましい。

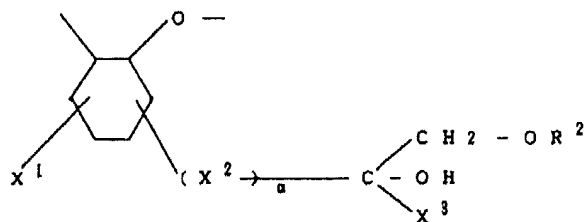
エポキシ化反応の条件によってはビニル基のエポキシ化と同時に少くとも1個のエポキシ基を有する化合物の残基である $-R^3-O-$ (b)の他に原料中の置換基



や生成してくる(以下余白)



がエポキシ化剤と反応した結果、



が混合した状態で生成する。

目的化合物は濃縮等の通常の化学工学的手段によって反応粗液から取り出すことができる。

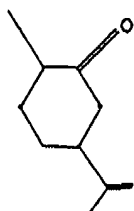
〔発明の効果〕

次に実施例を挙げて本発明のポリエーテル化合物およびエポキシ樹脂について説明する。

合成例 - 1

ヘキサノール 4.5 g、 α -リモネンモノエポキシド 100 g を混合し、反応温度を 50℃ に保持しながら 10% BF₃ エーテラート/酢酸エチル溶液 130 g を滴下した。

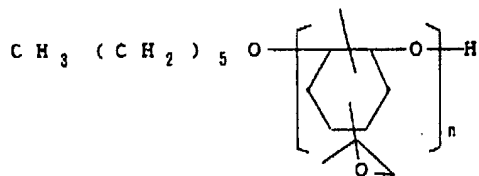
滴下終了後ガスクロマトグラフィー分析により α -リモネンモノエポキシドが完全に消失していることを確認し、一方で下記の化合物



が 37%、その副生物が 11% 生成していることを確認した。

続いて酢酸エチルを添加して 100 g の純水で洗浄することを 3 回行った後、酢酸エチル、上述の副生物を蒸溜により取り除き、透明な液体化合物を得た。

NMR 分析および IR 分析により下記の構造を



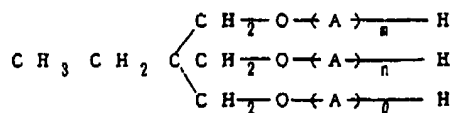
合成例 - 2

トリメチロールプロパン 134 g、 α -リモネンモノエポキシド 456 g を混合し、反応温度を 50℃ に保持しながら 10% BF₃ エーテラート/酢酸エチル溶液 120 g を滴下した。

滴下終了後ガスクロマトグラフィー分析により α -リモネンモノエポキシドが 99.7% 転化していることを確認した。

副生物の生成は 6% であった。

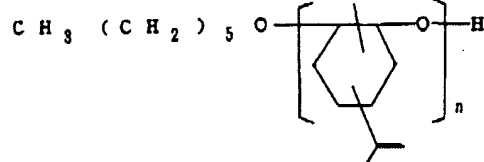
GPC による数平均分子量は 490 であった。



なお、上記式において、A は以下の構造を表わす。

有する化合物であることが確認された。

GPC による数平均分子量は 524 であった。



次いでこの化合物 40 g を酢酸エチル 40 g に溶解させて系内温度を 50℃ に保持しながら 30% 過酢酸溶液 54 g を 4 時間かけて滴下した。

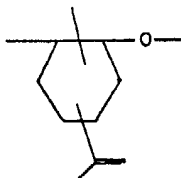
50℃ で 4 さらに 3 時間熟成した後、130 g の純水で洗浄することを 3 回行った。

酢酸および酢酸エチルを蒸溜により取り除き、粘稠な液体を得た。

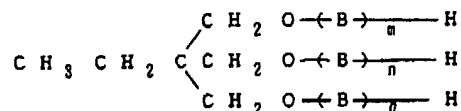
NMR 分析および IR 分析により下記の構造を有するエポキシ化合物が生成していることが確認された。

オキシラン酸素濃度は 7.03% であった。

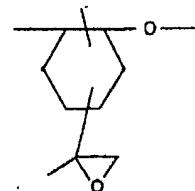
(以下余白)



さらに、合成例 - 1 と同様にエポキシ化を行い、下記の構造式を有する化合物を得た。



なお、上記式において、B は以下の構造を表わす。



オキシラン酸素濃度は 6.2% であった。

合成例 - 3

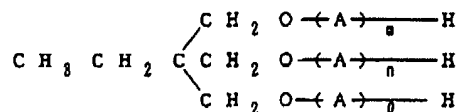
トリメチロールプロパン 13.4 g、2,3-エポキシ-6-ビニルピシクロ[4.4.0]デ

カン267gを混合し、反応温度を50℃に保持しながら10%BF₃エーテラート/酢酸エチル溶液37gを滴下した。

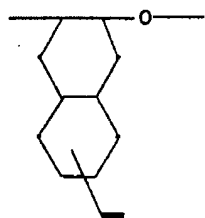
滴下終了後ガスクロマトグラフィー分析により2,3-エポキシ-6-ビニルビシクロ[4,4,0]デカンが99.7%転化していることを確認した。

副生物の生成は6%であった。

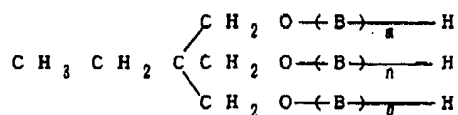
GPCによる数平均分子量は1400であった。



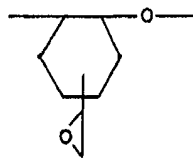
なお、上記式において、Aは以下の構造を表わす。



下記の構造式を有する化合物を得た。



なお、上記式において、Bは以下の構造を表わす。



オキシラン酸素濃度は8.80%であった。

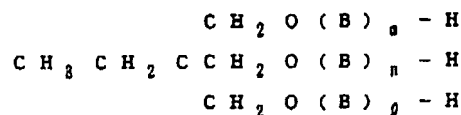
応用例

合成例3、比較合成例で得られたエポキシ樹脂、市販のエピコート828、硬化剤としてメチルヘキサヒドロ無水フタル酸(MHHPA)、促進剤としてベンジルジメチルアミン(BDMA)を表-1のように配合して120℃×2時間、さらに200℃×2時間で硬化させた。

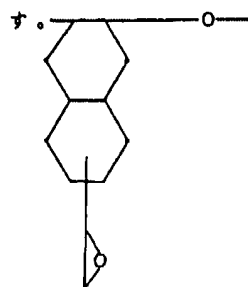
次いで3mm角の試験片を用いてTMAテストを行い、Tg値を求めた。

また、60mm×40mm×3mmのテストビ

さらに、合成例-1と同様にエポキシ化を行い、下記の構造式を有する化合物を得た。



なお、上記式において、Bは以下の構造を表わす。



オキシラン酸素濃度は6.30%であった。

比較合成例

トリメチロールプロパン13.4g、4-ビニルシクロヘキサエノキシド186gを混合し、反応温度を50℃に保持しながら10%BF₃エーテラート/酢酸エチル溶液32gを滴下した。

さらに、合成例-1と同様にエポキシ化を行い、

ースを用いて75℃、85%RH、196時間後の吸水率を求めた。

表-1

| | 1 | 2 | 3 |
|-------------|------|------|------|
| EP1(部) | 100 | | |
| EP2(部) | | 100 | |
| エピコート828(部) | | | 100 |
| MHHPA(部) | 88 | 92 | 89 |
| BDMA(部) | 0.83 | 0.98 | 0.95 |
| Tg(℃) | 223 | 220 | 155 |
| 吸水率(%) | 1.18 | 2.36 | 1.00 |

EP1: 合成例3で得られたエポキシ樹脂

EP2: 比較合成例で得られたエポキシ樹脂

表-1より本発明のエポキシ樹脂は耐熱性を損なうことなく耐湿性に優れていることが明らかであり、ポリエーテル化合物はその前駆体として有用な化合物である。

特許出願人

ダイセル化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.